

# STUDI WAKTU REAKSI SULFONASI POLISTIREN TERHADAP KONDUKTIVITAS PROTON DAN KEKUATAN TARIK POLISTIREN UNTUK MEMBRAN PADA SEL BAHAN BAKAR *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* (PEMFC)

Muhammad Hilmy Fariqi dan Hosta Ardhyanta

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Sukolilo, Surabaya 60111, Indonesia

e-mail: hostaa@mat-eng.its.ac.id

**Abstrak** — *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* (PEMFC) adalah jenis sel bahan bakar yang banyak digunakan. PEMFC bekerja menggunakan elektrokimia yang menghasilkan listrik dan membuang air. Membran polimer merupakan komponen penting yang terjadi reaksi hantaran proton. Dalam penelitian ini difokuskan pada lama waktu reaksi sulfonasi terhadap polimer polistiren menggunakan agen sulfonasi *Acetyl Sulfat* dengan metode *solution casting* (tuang). Sulfonasi adalah penambahan unsur  $\text{SO}_3\text{H}$  pada polistiren yang akan membantu proses transfer proton pada membran. Penambahan gugus sulfonat dan lama waktu reaksi dapat meningkatkan kekuatan tarik, modulus young dan elongation membran sulfonat polistiren. Kekuatan tarik tertinggi terdapat pada membran SPS 1 yaitu 40 MPa. Stabilitas termal paling baik ditunjukkan oleh membran SPS 3 dengan berat sisa pada temperatur 600 °C adalah 37,4%. Konduktifitas proton paling baik ditunjukkan pada membran SPS 1 yaitu 0,0393 S/cm.

**Kata Kunci**— 1,2 dichloroethane, konduktifitas proton, PEMFC, polistiren, sulfonasi.

## I. PENDAHULUAN

**S**EL BAHAN BAKAR (*Fuel Cell*) merupakan suatu pembangkit elektrik yang mengubah energi kimia langsung menjadi energi elektrik dengan menggunakan hidrogen sebagai bahan bakarnya dan oksigen sebagai oksidannya. Hidrogen sebagai bahan bakar disini memiliki dua keunggulan yaitu ramah lingkungan dan mudah didapat karena secara alamiah hidrogen telah tersedia dalam jumlah besar. Untuk sel bahan bakar (*fuel cell*) ini sendiri bila dibandingkan dengan bahan bakar penghasil energi lain memiliki kelebihan yang sangat terlihat dengan jelas. Salah satunya yaitu, memiliki efisiensi yang lebih tinggi, tidak mengakibatkan emisi gas yang mana hasil gas buang pada sel bahan bakar (*fuel cell*) ini adalah berupa air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [1].

Pada sistem sel bahan bakar terdapat membran yang merupakan komponen penting dalam sistem ini, yaitu PEMFC. Sedangkan unsur penting dari PEMFC adalah membran penukar proton yang dapat mentransfer migrasi proton dari anoda ke katoda. Membran ini umumnya ditempatkan diantara dua elektroda, yaitu anoda dan katoda.

Sehingga proton yang dihasilkan dapat bermigrasi dari anoda ke katoda yang mana proton akan bereaksi dengan oksigen untuk menghasilkan air dan panas [2].

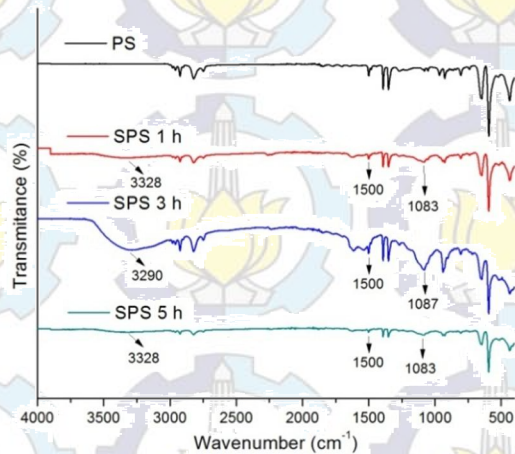
Pengembangan polimer sebagai alternatif sel bahan bakar sedang banyak dilakukan pada polimer yang memiliki cincin benzen pada bagian struktur *backbone* polimer atau cincin benzen yang berkelompok. Kemudian pada cincin benzen ini akan dibentuk ikatan  $\text{SO}_3\text{H}$  yang nantinya akan mempermudah transport hidrogen dari anoda menuju katoda sehingga mengakibatkan konduktivitas proton akan meningkat. Material yang biasa digunakan untuk membran pada PEMFC ini adalah polimer perfluorinasi, seperti Nafion. Nafion termasuk jenis polimer asam perfluorosulfonat yang biasa dipakai sebagai elektrolit dalam PEMFC karena memiliki konduktivitas ionik yang tinggi serta memiliki kestabilan mekanik, termal dan kimia yang baik [3].

Polistiren merupakan salah satu polimer yang memiliki cincin benzen pada struktur kimianya. Selain itu, polimer polistiren ini merupakan polimer komoditi yang mudah ditemukan dan termasuk polimer yang *low cost*. Tetapi disamping itu, polistiren disini tidak memiliki kekuatan mekanik yang baik. Proses pembuatan membran sulfonasi pada polistiren yang memiliki cincin benzen harus dilakukan dengan hati-hati. Hal ini berkaitan dengan penambahan kandungan gugus  $\text{SO}_3\text{H}$ , karena gugus ini diketahui sangat sensitif terhadap panas. Pemanasan yang terlalu tinggi akan menyebabkan lepasnya gugus ini [3]. Pada penelitian ini akan difokuskan pada variasi waktu reaksi sulfonasi dengan metode *solution casting* (tuang) larutan agar didapatkan sifat yang sesuai untuk aplikasi membran PEMFC pada Fuel Cell.

## II. EKSPERIMEN

Pelet polistiren yang digunakan di produksi oleh Denka Styrol dan larutan 1,2 dichloroethane yang digunakan sebagai pelarut polimer di produksi oleh PT. Sumber Utama Kimia.





Gambar 1. FTIR spektra membran

Pengujian yang dilakukan pada penelitian ini meliputi uji FT-IR, Uji Tarik, TGA, Kapasitas Penukar Ion dan Konduktivitas Proton. Pengujian tarik dilakukan dengan kecepatan tarik 10 mm/min sesuai standar ASTM D638M.

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### A. Studi FTIR

Pengujian Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) menggunakan alat Thermo Scientific di Laboratorium Karakterisasi Material Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI – ITS dengan material membran. Penelitian FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi membran polistiren dan membran sulfonat polistiren. Grafik hasil pengujian FTIR menghasilkan puncak grafik yang berada pada range 400 – 4000. Gambar 1. Menunjukkan grafik hasil pengujian FTIR membran polistiren dan membran sulfonat polistiren.

Berdasarkan hasil FTIR dapat dilihat bahwa membran polistiren berhasil tersulfonasi. Ditunjukkan dengan teridentifikasinya vibrasi pada panjang gelombang 1083 cm⁻¹ dan 1087 cm⁻¹ yang merupakan ikatan SO₃H dari hasil sulfonasi.

Pada Gambar 1 ditunjukkan kurva hasil pengujian FTIR membran polistiren dan membran sulfonat polistiren. Hasil pengujian FTIR untuk membran sulfonat polistiren 1 jam didapatkan vibrasi pada nilai gelombang 594 cm⁻¹ yang memiliki deformasi pita lemah dan sekaligus puncak ikatan C-C dari ikatan polistiren. Gugus fenil pada polistiren juga dapat terlihat pada panjang gelombang 647 cm⁻¹. Pada nilai gelombang 927 cm⁻¹ juga termasuk ikatan C-C yang memiliki regangan absorsi. Vibrasi juga terjadi pada nilai gelombang 1083 cm⁻¹ menunjukkan adanya regangan simetris yang merupakan ikatan SO₃H dari hasil sulfonasi. Sulfonat polistiren ditunjukkan pada rentang spektra 1006 – 1156 cm⁻¹ [4]. Pada nilai

gelombang 1350 cm⁻¹ merupakan ikatan -SO₂- yang memiliki jenis regangan vibrasi (asimetris). Kemudian pada nilai gelombang 1391 cm⁻¹ dengan ikatan CH₂ yang memiliki vibrasi tekuk termasuk dalam ikatan polistiren. Pada panjang gelombang 1500 cm⁻¹ teridentifikasi sebagai senyawa aromatic benzen. Pada nilai gelombang 2913 cm⁻¹ terdapat regangan vibrasi yang merupakan puncak ikatan C-H dalam bentuk alkana. Dan pada hasil spektra SPS (1 jam) terdapat penambahan lekukan pada nilai gelombang 3328 cm⁻¹ yang termasuk gugus hidroksil SO₂-OH dan sisa molekul air yang ada pada membran.

Hasil pengujian membran sulfonat polistiren 3 jam didapatkan vibrasi awal pada nilai gelombang 594 cm⁻¹ yang memiliki deformasi lemah dan sekaligus puncak C-C dari ikatan polistiren. Gugus fenil pada polistiren juga dapat terlihat pada panjang gelombang 647 cm⁻¹. Pada nilai gelombang 939 cm⁻¹ juga termasuk ikatan C-C yang memiliki regangan absorsi dalam bentuk alkana. Vibrasi juga terjadi pada nilai gelombang 1087 cm⁻¹ menunjukkan regangan simetris yang merupakan ikatan SO₃H dari hasil sulfonasi. Sulfonat polistiren ditunjukkan pada rentang spektra 1006 – 1156 cm⁻¹ [4]. Pada nilai gelombang 1350 cm⁻¹ dengan ikatan -SO₂- yang memiliki regangan vibrasi (asimetris). Kemudian pada nilai gelombang 1391 cm⁻¹ juga terlihat adanya ikatan dari CH₂ yang memiliki vibrasi tekuk. Pada panjang gelombang 1500 cm⁻¹ teridentifikasi senyawa aromatic benzene. Pada nilai gelombang 2924 cm⁻¹ memiliki regangan vibrasi dan merupakan puncak dari ikatan C-H dalam bentuk alkana. Pada hasil spektra SPS (3 jam) juga terlihat dengan jelas adanya lekukan transmitansi tambahan sangat dalam pada nilai gelombang 3290 cm⁻¹ yang termasuk regangan gugus hidroksil SO₂-OH dan sisa molekul air pada membran.

Hasil pengujian membran sulfonat polistiren 5 jam didapatkan vibrasi awal pada panjang gelombang 594 cm⁻¹ yang memiliki deformasi lemah dan sekaligus puncak ikatan C-C dari ikatan polistiren. Gugus fenil pada polistiren juga dapat terlihat pada panjang gelombang 647 cm⁻¹. Pada nilai gelombang 927 cm⁻¹ juga termasuk ikatan C-C yang memiliki regangan absorsi. Vibrasi juga terjadi pada nilai gelombang 1083 cm⁻¹ menunjukkan adanya regangan simetris yang merupakan ikatan SO₃H dari hasil sulfonasi. Sulfonat polistiren ditunjukkan pada rentang spektra 1006 – 1156 cm⁻¹ [4]. Pada nilai gelombang 1350 cm⁻¹ merupakan ikatan -SO₂- yang memiliki jenis regangan vibrasi (asimetris). Kemudian pada nilai gelombang 1391 cm⁻¹ dengan ikatan CH₂ yang memiliki vibrasi tekuk termasuk dalam ikatan polistiren. Pada panjang gelombang 1500 cm⁻¹ termasuk senyawa aromatic



benzen. Pada nilai gelombang  $2913\text{ cm}^{-1}$  terdapat regangan vibrasi yang merupakan puncak ikatan C-H dalam bentuk alkana. Dan pada hasil spektra SPS (1 jam) terdapat penambahan lekukan pada nilai gelombang  $3328\text{ cm}^{-1}$  yang termasuk gugus hidroksil  $\text{SO}_2\text{-OH}$  dan sisa molekul air yang ada pada membran.

Tabel 1 menunjukkan analisa daerah serapan pada membran SPS 3. Jika dibandingkan dengan analisa daerah serapan pada polistiren, muncul puncak ikatan  $\text{SO}_3\text{H}$  regangan simetris yang menunjukkan gugus sulfonat.

### B. Kekuatan Tarik

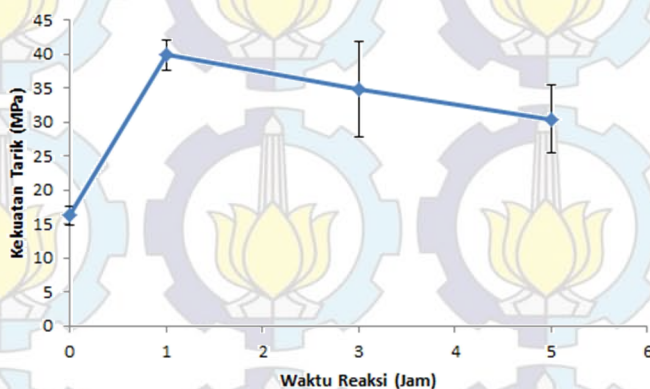
Pengujian tarik menggunakan alat Autograph. Bertujuan untuk mengetahui sifat mekanik pada membran polistiren dan sulfonat polistiren serta pengaruh lama waktu reaksi sulfonasi terhadap tarik membran.

Tabel 1 menunjukkan bahwa penambahan gugus sulfonat dapat menaikkan kekuatan tarik, modulus young dan elongasi membran SPS. Hal ini karena gugus sulfonat mampu meningkatkan antarmolekul tiap membran. Gugus fenil yang telah berikatan dengan gugus  $\text{SO}_3\text{H}$  memiliki kutub negative yang terletak pada atom O. Sedangkan rantai PS memiliki gugus fungsi H yang menjadi kutub positif. Akibatnya terjadi proses tarik menarik antara kutub positif dan negatif yang membentuk ikatan hydrogen yang kuat.

Tabel 1.  
Kekuatan tarik membran

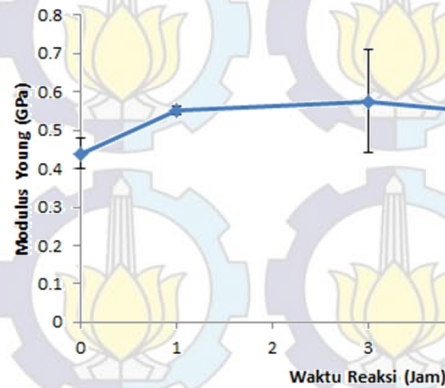
Material Membran	Kekuatan Tarik (MPa)	Modulus Young (GPa)	Elongation (%)
PS	$16 \pm 1$	$3,66 \pm 0,04$	$3,72 \pm 0,16$
SPS 1	$40 \pm 2$	$4,60 \pm 0,01$	$7,82 \pm 0,32$
SPS 3	$35 \pm 7$	$4,79 \pm 0,13$	$6,30 \pm 1,51$
SPS 5	$30 \pm 5$	$4,39 \pm 0,08$	$5,78 \pm 0,11$

Gambar 2 menunjukkan kekuatan tarik membran PS meningkat terhadap penambahan gugus sulfonat. Kekuatan tarik membran PS meningkat dengan adanya penambahan gugus sulfonat dan lama waktu reaksi dapat menurunkan kekuatan tarik SPS. Tetapi, nilai kekuatan tarik membran SPS tetap diatas membran PS.

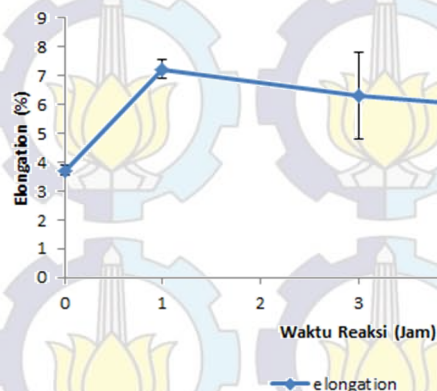


Gambar 2. Kurva kekuatan tarik membran

Gambar 3 menunjukkan kenaikan modulus young membran, tetapi seiring dengan lama waktu reaksi sulfonasi menyebabkan penurunan modulus young. Gambar 4 menunjukkan kenaikan elongation membran, tetapi seiring lama waktu reaksi sulfonasi menyebabkan penurunan elongation. Hal ini disebabkan lama waktu pemrosesan sangat berpengaruh pada hasil membran SPS [3].



Gambar 3. Kurva modulus young membran



Gambar 4. Kurva elongation membran

### C. Studi Termal

Studi termal dilakukan dengan pengujian menggunakan alat uji TGA Mettler Toledo di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI - ITS. Pengujian ini dilakukan untuk menguji stabilitas termal dari membran PS dan SPS dengan lama reaksi waktu yang berbeda. Pengujian dilakukan pemanasan membran dari temperature  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  sampai  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tabel 2.  
Sifat termal membran

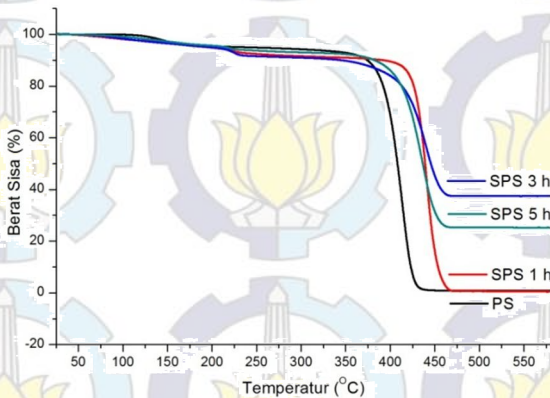
Material Membran	T ( $^{\circ}\text{C}$ ) 5% Loss	T ( $^{\circ}\text{C}$ ) 10% Loss	Berat Sisa (%wt)
PS	240	374	0.8
SPS 1	195	392	3.8
SPS 3	198	345	37.4
SPS 5	216	383	25.3

Tabel 2 menunjukkan stabilitas termal membran. Stabilitas termal yang ditunjukkan mengalami penurunan massa dengan penambahan gugus sulfonat. Pengurangan massa membran PS sebanyak 5% terjadi pada temperature  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan memiliki



berat sisa pada temperatur 600 °C sebanyak 0,8 %. Membran SPS 1 pengurangan massa 5 % terjadi pada temperatur 195 °C dan memiliki berat sisa sebanyak 3,8 %. Membran SPS 3 pengurangan massa 5 % pada temperatur 198 °C dan memiliki berat sisa sebanyak 37,4 % pada temperatur 600 °C. Pada membran SPS 5, pengurangan massa 5% pada temperature 216 °C dan memiliki berat sisa pada temperatur 600 °C sebanyak 25,3 %. Hal ini dapat terjadi karena gugus sulfonat memiliki stabilitas termal yang rendah.

Gambar 5. Menunjukkan stabilitas termal membrane PS dan membrane SPS. Membran SPS menunjukkan stabilitas yang baik. Membran SPS 3 memiliki stabilitas termal terbaik dengan memiliki berat sisa sebanyak 37,4 % dari berat awal membran. Pada temperatur 60 – 80 °C, berat sisa dari membran SPS 3 berkisar antara 99,2 – 99,8 % dan mulai terdegradasi pada temperatur 435 °C. Hal ini menunjukkan bahwa membran SPS cocok dalam aplikasi membran PEMFC karena pada temperatur tersebut hamper tidak terjadi degradasi termal.



Gambar 5. Kurva stabilitas termal membran

#### D. IEC (Ion Exchange Capacity)

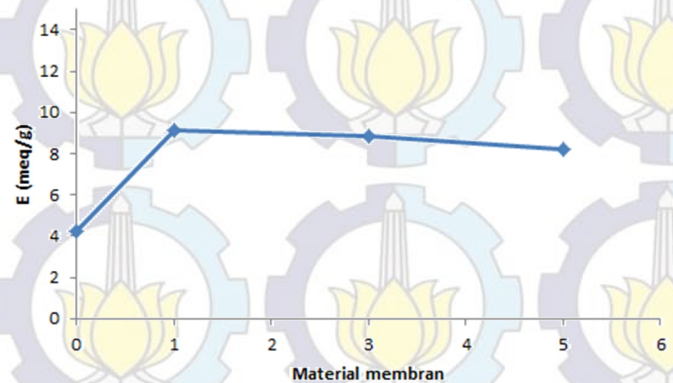
Pengujian IEC ini dilakukan untuk mengetahui kemampuan membrane untuk melepas ion hydrogen. Pengujian ini dilakukan dengan metode titrasi. Membran 0,2 gr direndam dalam larutan 100 ml larutan NaOH 0,1 N selama 24 jam. Setelah direndam, larutan NaOH diambil sebanyak 50 ml lalu ditetesi indikator fenolftalein hingga berubah warna menjadi merah muda. Larutan tersebut kemudian di titrasi dengan larutan HCl 0,1 N. Titrasi dilakukan untuk mengukur volume HCl yang dikonsumsi untuk merubah larutan menjadi bening.

Tabel 3.  
Nilai IEC

Material Membran	IEC (meq/gr)
PS	4,22
SPS 1	9,15
SPS 3	8,82
SPS 5	8,18

Hasil pengujian IEC dari membran ditunjukkan pada Gambar 4.14. Nilai IEC membran polistiren dan sulfonat polistiren ditunjukkan pada Tabel 4.3. Membran PS memiliki

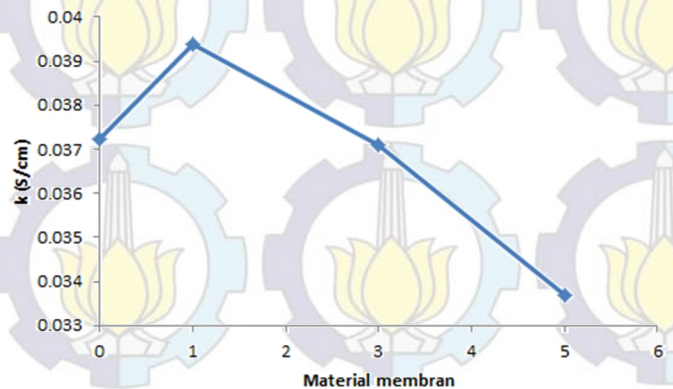
nilai IEC sebesar 4,22 meq/gr. Penambahan gugus sulfonat dan variasi waktu reaksi sulfonasi pada membran polistiren mempengaruhi nilai IEC pada membran. Membran SPS 1 memiliki nilai IEC sebesar 9,15 meq/gr. Membran SPS 3 memiliki nilai IEC yang menurun menjadi 8,82 meq/gr. Membran SPS 5 memiliki nilai IEC yang lebih rendah menjadi 8,18 meq/gr. Nilai IEC nafion adalah 1,2 meq/gr [5]. Penambahan gugus sulfonat dapat meningkatkan kapasitas membran dalam melepas dan menyerap ion. Semakin lama waktu reaksi sulfonasi menurunkan nilai IEC. Hal ini dikarenakan kandungan gugus sulfonat sangat dipengaruhi oleh temperatur, tekanan dan waktu proses. Panas dapat merusak gugus sulfonat. Pemanasan dapat menyebabkan rusaknya gugus sulfonat [3].



Gambar 6. Kurva pengujian IEC

#### E. Konduktifitas Proton

Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui nilai konduktifitas proton dari membran polistiren dan membran sulfonat polistiren dengan menggunakan alat uji Autolab dan diolah dengan menggunakan *software* Nova. Pengujian ini dilakukan dengan menjepit membran di tengah *chamber* pada ukuran lubang 1 x 1 cm dan meletakkan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M pada kedua sisi *chamber*. Pengujian ini menggunakan elektroda Pt – Pt dengan jarak antar elektroda 3 cm dan frekuensi yang digunakan 1 - 1000 Hz. Hasil pengujian konduktifitas proton ditunjukkan Gambar 7.

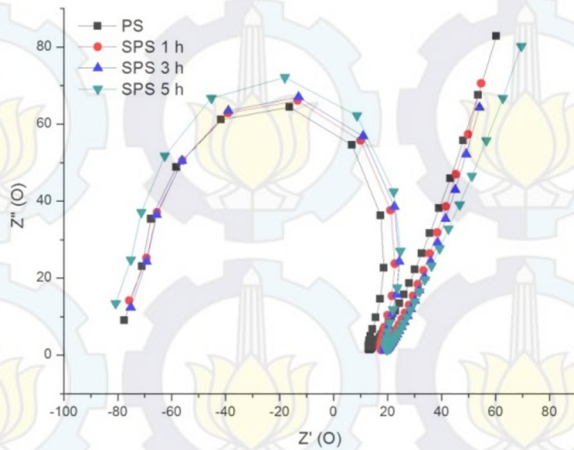


Gambar 7. Kurva nilai konduktifitas proton membran

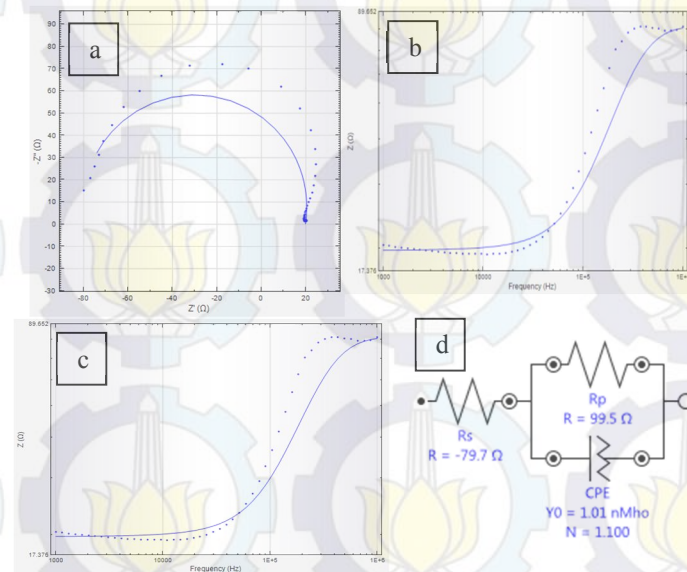
Gambar 7 menunjukkan kurva nilai konduktivitas proton dari membran polistiren dan membran sulfonat polistiren. Gambar



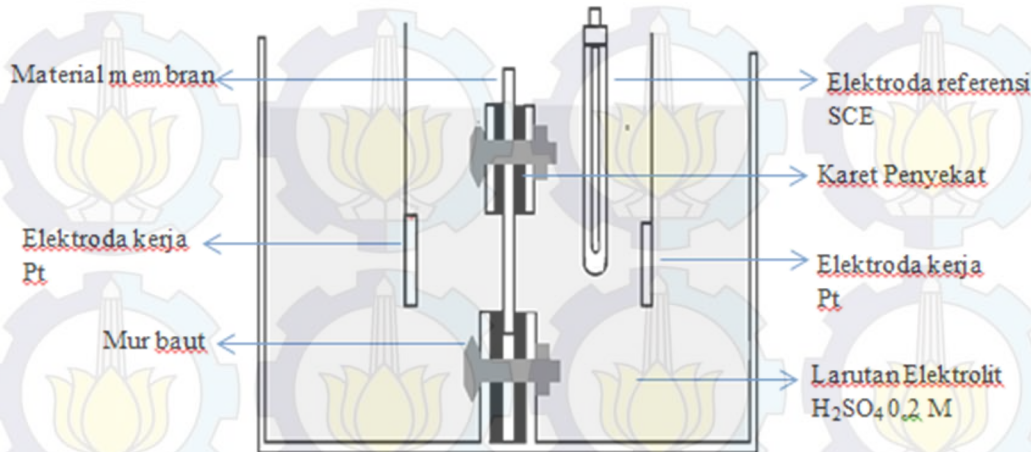
8 menunjukkan kurva nyquist. Kurva berbentuk setengah lingkaran dan garis lurus. Titik-titik yang membentuk setengah lingkaran dijadikan acuan *fitting*. Bentuk setengah lingkaran ini mengindikasikan impedansi walburg. Proses difusi ion menimbulkan impedansi yang disebut impedansi walburg. Gambar 9 menunjukkan kurva nyquist, bode plot, bode phase dan equivalent sirkuit dari SPS. Data pengukuran yang terekam sebagai titik-titik dan membentuk setengah lingkaran kemudian di fitting. Hasilnya akan mendapatkan equivalent sirkuit yang memiliki nilai impedansi dari hasil simulasi yang mendekati data hasil pengukuran. Gambar 10 menunjukkan skema instalasi alat dan spesimen dalam uji impedansi.



Gambar 8. Kurva nyquist



Gambar 9. Kurva EIS membran setelah di fitting (a) kurva nyquist, (b) bode plot, (c) bode phase dan (d) equivalent sirkuit



Gambar 10. Skema instalasi alat dan spesimen dalam uji impedansi

Tabel 4 menunjukkan nilai konduktifitas proton pada membran polistiren, membran sulfonat polistiren dan nafion. Konduktifitas proton membrane polistiren dan membrane sulfonat polistiren diukur dalam 0,2 M larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Membran polistiren menunjukkan konduktifitas proton sebesar 0,0372 S/cm. Penambahan gugus sulfonat dan variasi waktu reaksi sulfonasi pada membran polistiren mempengaruhi nilai konduktifitas membran. Membran SPS 1 memiliki nilai konduktifitas proton yang meningkat menjadi 0,0393 S/cm. Membran SPS 3 mengalami penurunan nilai konduktifitas proton menjadi 0,0371 S/cm. Membran SPS 5 memiliki nilai konduktifitas proton terjadi penurunan menjadi 0,0337 S/cm. Konduktifitas proton nafion adalah 0,082 S/cm [5]. Hasil

pengujian menunjukkan bahwa penambahan gugus sulfonat meningkatkan konduktifitas proton. Sedangkan, lama waktu reaksi sulfonasi menurunkan konduktifitas proton. Hal ini dikarenakan gugus sulfonat sensitif terhadap panas. Pemanasan yang berlebihan akan menyebabkan lepasnya gugus ini [3].

Tabel 4.  
Nilai konduktifitas proton

Material Membran	k (S/cm)
PS	0,0372
SPS 1	0,0393
SPS 3	0,0371
SPS 5	0,0337



#### IV. KESIMPULAN

Reaksi sulfonasi berhasil dilakukan pada membran polistiren. Penambahan gugus sulfonat dan lama waktu reaksi sulfonasi dapat meningkatkan konduktifitas proton dan kekuatan tarik. Nilai konduktifitas proton dan kekuatan tarik optimum terdapat pada membran dengan waktu reaksi sulfonasi 1 jam. Nilai kestabilan termal optimum terdapat pada membran dengan waktu reaksi sulfonasi 3 jam.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sudaryono, "Pemodelan Polymer Electrolyte Membrane Fuelcell Pada Sistem Mobil Elektrik Berbasis Neural Network," Surabaya
- [2] Bose, Saswata, Tapas Kuila, Thi Xuan Hien Nguyen, Nam Hoon Kim, Kin-tak Lau, Joong Hee Lee, "Polymer Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuelcell : Recent Advances and Challenges," *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 813 – 843.
- [3] Hendrana, Sunit, Sri Pujiastuti, Sudirman, Iman Rahayu, Yandhitra H. Rustam, "Pengaruh Suhu dan Tekanan Proses Pembuatan Terhadap Konduktivitas Ionik Membran PEMFC Berbasis Polistiren Tersulfonasi," *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Vol. 8 No. 3 (Juni 2007) 187 – 191.
- [4] Zalakain, Inaki, Nikolaos Politakos, Jose Angel Ramos, Ainara Saralegi, Haritz Etxeberria, Inaki Mondragon, M. Angeles Corcuera, Arantxa Eceiza. "Chemical and Morphological Characterization of Sulfonated Polystyrene Brushes in Different Environments," *European Polymer Journal* 49 (2013) 2120 – 2127.
- [5] Shin, Jeong-Pil, Bong-Jun Chang, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee, Dong Hack Suh, "Sulfonated Polystyrene/PTFE Composite Membranes," *Journal of Membrane Science* 251 (2005) 247 – 254.